

文章编号: 1007-8827(2005)01-0071-12

由煤或焦炭制备纳米碳质材料的新进展

王茂章, 李峰

(中国科学院金属研究所 沈阳材料科学国家(联合)实验室, 辽宁 沈阳 110016)

摘要: 评述了以煤为碳源制备富勒烯、纳米碳管、竹节形碳管、铁嵌入的纳米碳棒和由碳包覆的金属纳米粒子等各种纳米材料。认为 等离子体电弧放电法是由煤制备各种纳米碳质材料最常用的方法, 随电弧条件及电极性质的不同, 所制备的纳米碳质材料可有各种不同形态及结构。由于煤是分子固体而石墨是晶格固体, 两种碳源的反应机理有明显不同。在等离子体电弧加热时, 煤分解并产生许多具有简单芳烃结构的分子, 在纳米碳质材料的形成过程中, 这些分子可能作为纳米碳质材料的结构单元, 同时原煤中的矿物质在合成过程中也起着重要作用, 因此煤本身的性质对纳米材料的制备极为重要。煤是成本低廉且储量最丰富的碳源, 将是大规模工业化生产纳米碳质材料最好的碳源之一。

关键词: 煤; 电弧放电; 纳米碳质材料; 制备

中图分类号: TB 383 **文献标识码:** A

1 前言

自1985年发现 C_{60} 为主的富勒烯^[1]、1991年发现多壁纳米碳管(MWNT)^[2]、1993年发现单壁纳米碳管(SWNT)^[3]以及随后发现碳包覆金属的纳米粒子等^[4-6]纳米碳质材料以来, 由于这类材料具有十分独特的物理、化学性能, 在新能源、航空航天、交通、国家安全、医药卫生等众多领域都展现出巨大的应用潜力, 因而其制备研究近廿年来一直受到世界各国的重视^[7-14]。这类材料是否能得到广泛应用, 在很大程度上取决于其生产成本及其性能研究的深度。通常工业化生产时产品的生产成本与原料价格、生产过程、产品收率以及纯化工艺有关, 其中原料价格往往是构成生产总成本的重要因素之一。

通过碳原子外层电子的 sp^n 杂化, 碳元素可形成许许多多结构和性质完全不同的同素异性体, 不同的碳同素异性体之间在不同的物化条件下又可相互转化^[15]。正是基于这一原理, 人们可通过不同的方法, 从不同的碳源来制造包括纳米碳管在内的各种纳米碳质材料^[6, 7, 16, 17]。而在所有碳源中, 煤的储量最丰富、价格最低廉。考虑到这一点, 早在1991年就已有用煤制富勒烯的报道, 特别是近年来用煤作碳源合成MWNT和SWNT以及其他纳米碳质材料的工作受到关注。我国大连理工大学邱介山教授所领导的研究组在这方面也做了大量的工作, 取得

了很好的成绩。

本文从对比煤与石墨结构的不同入手, 较为系统地评述了近年来用煤作碳源制备富勒烯及纳米碳管等纳米碳质材料的进展。

2 煤或焦炭与石墨的结构差异

富勒烯和纳米碳管等的大量制备, 早期几乎都是由高纯石墨电极作碳源, 经电弧放电法获得高温, 使碳源物质完全升华形成低碳分子后, 在不同物化条件下重新合成^[17-19]。由于煤或焦炭也是富碳原料, 虽然与石墨的结构有较大差异, 但在电弧的高温中也将升华形成低碳分子, 从而也有可能合成相应的纳米材料。

石墨晶体是由许多互相堆叠的碳原子网状层面所组成。在平面层内, 碳原子排列成为六角形, 每个碳原子与其相邻的3个碳原子以共价键结合, 成为在二维空间无限伸展的网状平面, 平面内部的结合力很强。而网平面间距离较远, 相互由分子间的范德华力结合, 这种引力较弱, 所以层与层之间的结合易被断开, 而破坏层平面内的结构则需较大的能量。

煤是繁茂植物在适宜的地质环境下, 经过漫长岁月的天然煤化作用而形成, 其组成、结构非常复杂而且极不均匀, 其中包括许多有机和无机化合物的混合物。固定碳和挥发分是表征煤中主要成分—有

收稿日期 2004-11-10; 修回日期 2005-02-20

作者简介: 王茂章(1938-)男, 湖北红安人, 研究员, 长期从事新型炭材料的研究和开发工作。E-mail: mzwang@imr.ac.cn

机质性质的主要工艺性指标,灰分则是煤中矿物质含量多少的度量。与基本上是由单一碳原子组成的石墨不同,煤是除碳之外还由许多其他元素组成的复杂物质。研究表明,煤是具有交联结构的大分子。其大分子的结构概念可归纳为:煤是占有三维空间的大分子,由许多结构相似但又不完全相同的结构单元所组成。其结构单元的核心是缩合程度不同的芳环、脂环和杂环,环之间由氧桥、亚甲基桥、醚键等连接,侧链部分主要有烷基、羟基、羧基和甲氧基等。Haenel 等曾提出如图 1 所示的双组分体系结构模型^[20]。该模型形象地说明了芳烃和氢化芳烃等大分子之间的交联、相互的连接方式以及低分子物质在大分子形成的网络中的分布。煤中大分子,即构成网络的物质为非流动相,由其所包围的大量不同结构的小分子则为流动相。不同变质程度的褐煤、半烟煤、烟煤和无烟煤等煤种,主要都是其大分子结构中芳环的缩合程度不同或具有不同的芳氢和侧链取代基含量。煤在隔绝空气的热解过程中,其结构转化如图 2 所示,与非石墨化中间相热处理转化成可石墨化炭时的变化^[21]类似,芳环进一步缩合,脱除氢、氧、氮、硫等非碳原子,形成的焦炭具有芳环杂乱堆叠的无定形结构,若再进一步经 3 000 °C 左右的高温处理,便会形成类似石墨晶体的层平面堆叠结构。

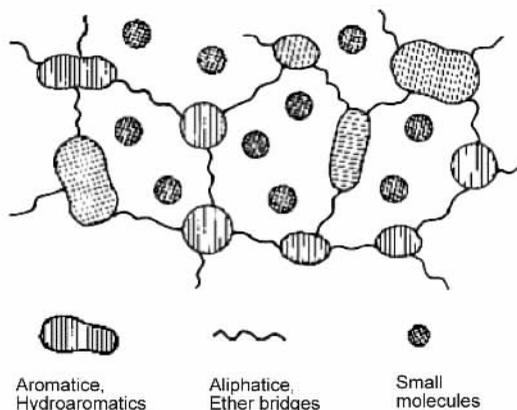


图 1 煤的三维物理模型^[20]

Fig. 1 Three-dimensional physical model of coal^[20]

Two-component system : Macromolecular three-dimensional cross-linked network(immobile phase). Multitude of relatively small molecules with varying structures embedded therein (mobile phase , 10 % ~ 50 % share)

由煤或焦炭形成纳米碳质材料的机理可能与用石墨作碳源时不完全相同。煤基炭的结构很复杂,不具有规律性,含有单层或多层由交连键相结合的

芳香层片,无序的程度多种多样,通常被认为是由含 1 nm ~ 10 nm 范围的小的石墨微晶 (Small graphite crystallite , SGCs) 组成,SGCs 由相对较弱的交联作用结合在一起。从分子间结合键型来看,既有共价键,还有非定域键和分子间的色散力在起作用。要形成纳米碳结构,需打破各种碳源原有结构,使碳原子重新组合,不仅需破坏其结构中的弱键,还须破坏其结构中的共价键。在电弧法过程中,首先电弧中的电子击碎碳源中的弱键使得芳香结构单元蒸发出来,能量较高的电子可将芳香平面层打成碎片。这些原子在电弧的高温区中获得一定的能量,重新组合形成 C₆₀、纳米碳管等全碳纳米物质^[22]。

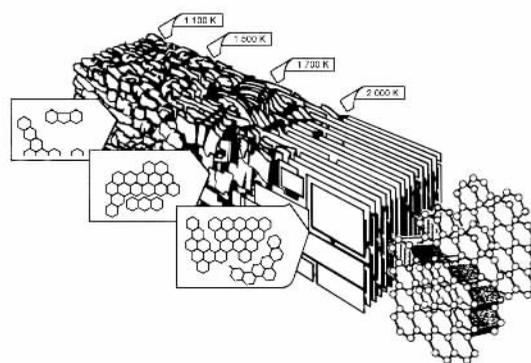


图 2 非石墨化中间相热处理转化成石墨化碳时的结构变化^[21]

Fig. 2 Diagram indicating changes in structure as non-graphitic mesophase is converted to graphitizable carbon by heat treatment^[21]

值得注意的是,在制备纳米碳质材料时,碳源中的非碳元素,即 H、N、O 和 S 可能结合到纳米碳结构上,从而影响产品性质,使产品质量难以控制。煤中挥发分或煤的岩相显微组分(Coal maceral composition)也有可能影响到纳米碳结构的生成。一些初期研究结果表明煤中稳定组(Liptinite)或镜质组(Vitrinite)有利于纳米碳管的生成。富含镜质组部分芳香度低,有更高的脂族链和交联桥、脂族支链实体和脂环部分。而富含惰质组(Inertinite)部分有更高的含氧官能团、高芳香度和更大尺度的芳环。含氧官能团对纳米结构的形成不利。但煤的大分子结构中的弱键可能有利于纳米碳结构的形成。在煤的等离子体电弧萃取物中已鉴定出许多萘、蒽、苊等稠环芳烃类的基本产物,在纳米结构的形成过程中,其中的某些产物可能直接起建筑模块(Building blocks)的作用,故效率可能更高。煤灰中还含有不同程度的无机矿物质,它们被物理混合或分散在煤有机母体中,其中有些物质,如 Fe、Ni 等可催化纳米

结构的形成,但多数对纳米结构的形成有着不利的影响^[23]。

3 用煤或焦炭作碳源制造各种纳米碳质材料

3.1 制备富勒烯

早在 1990 年 Wilson 等通过激光烧蚀将煤热解,由傅立叶转换离子回旋共振 (FTICR) 质谱分析产物时,发现其中含有 C_{60} 、 C_{70} 和更高级的富勒烯^[24]。1991 年用交流电弧放电法,以煤制得的焦炭来代替石墨作碳源制备富勒烯,当选用澳大利亚 Goonyella 焦煤在 1300 °C 制得的焦棒作碳源时,所获粗富勒烯的质量分数可达 8.6%,而相同条件下石墨作碳源也仅为 9.3%,说明焦炭不经高温石墨化也同样可获得高收率的富勒烯^[25]。随后的研究表明,由褐煤至无烟煤衍生的半焦或焦炭作碳源制备富勒烯时,都有可能得到较好的收率^[26]。同时还发现灰分并不阻止富勒烯生成但却降低其收率。焦棒的电阻与富勒烯的收率无关,少量氢(质量分数低于 4%)或杂原子也不影响富勒烯的生成,但煤中碳含量与富勒烯收率的关系尚不清楚,煤的不同变质程度与富勒烯收率的关系也不明显。Yarrabee 半烟煤与沥青形成的复合焦棒所制富勒烯的质量分数为 5%,而 Loy Yang 褐煤所制富勒烯的质量分数却最高可达 7.7%,同样反应条件下收率甚至比石墨作碳源时(质量分数为 5.8%)更高。但褐煤氧含量高,使之在焦化制棒时必须加沥青作粘结剂,过高的氧含量可能使形成的富勒烯氧化。焦棒的制造方法也对富勒烯收率有影响^[26]。澳大利亚维多利亚同一矿井的其他褐煤所制富勒烯的质量分数在 1.9%~2.5% 之间,而 Loy Yang 褐煤经酸或钙离子交换后所制富勒烯的质量分数也从 7.7% 分别降至 4.5% 和 3.2%,表明交换的离子强烈地抑制富勒烯的形成^[27]。褐煤中的羟基官能团被钙或镧离子取代,则所得烟灰中不含或少含 C_{60} 类球形富勒烯,但富含纳米碳管,这可能是由于金属离子的蒸发阻碍了 C_{60} 类球形富勒烯的形成^[28]。

激光烧蚀时由煤生成富勒烯比石墨所需能量更少。通过对碳质材料等离子电弧时的竞争反应研究,发现在反应中生成的氢、氧可与反应时形成的其他分子发生反应产生多环芳烃或其他产物,从而阻止富勒烯的形成。在电弧低温区,由电极材料引入的多环芳烃可能直接参与形成富勒烯的过程,而不

必象石墨那样完全升华、断开成 C_1 、 C_2 单元^[29]。这一观点在其后用萘添加到中空石墨棒中电弧放电后,发现粗富勒烯中 C_{70} 比 C_{60} 量更多,表明萘的两个芳环被直接结合进 C_{70} 中而进一步得到证实^[30]。

Weston 等将深度脱灰、含黄铁矿低的美国 Illinois 焦煤 (IBC108) 压型后加热至 850 °C,得到平均电阻为 0.32 Ω m 的电极,在交流电为 100 A 时通过电弧放电,在气体流速为 15.3 L/min 时,所得富勒烯的质量分数为 5.13%,相同条件下石墨为 6.35%,若气体流速提高为 19.0 L/min 时,则其质量分数分别为 5.5% 和 5.23%,产品纯度也较高。这一结果进一步表明,制备富勒烯时,碳源电极不必石墨化,但应降低其电阻。这一工作与 Wilson 等的工作^[27]相比较,所用电极更细,煤的热处理温度更低,在相当高的气速下得到的富勒烯收率仍比较高^[31]。

煤或焦炭的性质,如其中的灰分、挥发分及碳含量等,应对等离子体电弧制备富勒烯有影响,其中灰分应是最主要因素。富勒烯的产率因煤种而异,反映了煤的化学结构及其物理化学性质的差别。但这些因素对富勒烯产率的影响程度,Wilson 等都没有得到明确的结论。

邱介山等以中国煤或焦炭为原料在国内率先开展了以煤或焦炭作碳源制备富勒烯的研究并取得了一系列新颖的成果^[32-35]。系列研究首先证明了自行设计的电弧蒸发装置的可靠性。在电弧法制备富勒烯过程中,发现适宜的温度场分布对于提高富勒烯的产率很重要,与其他惰性气体比较,氦气更利于 C_{60} 形成^[32],不论以石墨还是冶金焦、煤基炭为原料,在该实验室条件下,富勒烯的最佳制备条件为:惰性气体压力 $p = 0.018 \text{ MPa} \sim 0.020 \text{ MPa}$,电流 $I = 80 \text{ A} \sim 100 \text{ A}$,电极间距为 5 mm ~ 6 mm。制备时高电流会降低富勒烯的收率,这可能是高电流使紫外线辐射增加而使富勒烯分解。而电流低于 80 A 时,则因等离子体燃烧不稳定,需要更长的放电时间。富勒烯收率还与氦气压力有关,压力过小时由碳源放出的碳自由基将从热等离子区扩散离开,使 C_{60}/C_{70} 形成机会大大减少,但压力过高时,热等离子区中碳浓度过高则将很快形成石墨片或巨大的富勒烯,而不是 C_{60}/C_{70} 。直接用鞍钢化工总厂工业冶金焦切割成的焦棒作阳极碳源,粗富勒烯的产率及组成与冶金焦的挥发分密切相关,冶金焦的挥发分愈高粗富勒烯的产率愈低。若以高纯石墨电极为碳源,富勒烯产率的质量分数为 5.69%,此值远远高于以冶

金焦为原料时的富勒烯产率(质量分数在 0.04% ~ 0.67%)。分析其原因可能是 (1) 焦中灰分和金属的影响。所用冶金焦样品的灰分质量分数均在 12% 左右,而光谱纯石墨电极的灰分质量分数仅为 0.62%。(2) 冶金焦中杂原子的影响。在电弧放电过程中,杂原子 H、O、N、S 相互之间及与电弧中的碳离子之间会发生反应,前者消耗能量生成 H₂S 等副产品,后者消耗碳离子周边的悬空键,使碳离子无法进一步生长从而不能形成富勒烯的笼状结构。氢的存在也会导致小环烃的形成,这一反应阻碍碳分子簇的生成,使富勒烯的产率降低。(3) 实验中所用冶金焦电极的直径(10 mm 或 15 mm)比石墨电极的直径(6 mm)大。富勒烯的产率可能随石墨电极直径的增加而线性降低。(4) 以冶金焦为原料时,试验中阳极与阴极间的放电间隙为 15 mm ~ 20 mm,这一数值约为以石墨电极为原料时阳极与阴极间的放电间隙的 10 倍。在相同的试验条件下,富勒烯的产率随电极间放电间隙的增大而减小^[33, 34]。粗富勒烯样品中的主要成分是 C₆₀ 和 C₇₀。有的样品中还含有少量的高碳富勒烯(质量分数分别为 1.0% 的 C₇₆₋₇₈ 和 0.6% 的 C₈₄)^[35]。粗富勒烯产品的主要成分与冶金焦的性质有关,产品中 C₆₀ 和 C₇₀ 组分的含量受冶金焦挥发分的影响,随冶金焦挥发分的增加, C₆₀ 在粗富勒烯中的含量趋于减少,而 C₇₀ 组分的含量趋于增加。

近年来邱介山等陆续又以十多种国产煤为原料,较系统地考察了煤样的基础性质对富勒烯产率的影响^[36-40]。结果表明,实验所用各类煤种均可制得富勒烯,原料煤本身的化学结构和组成影响富勒烯的产率和分布,由某些煤得到的富勒烯中, C₇₀ 的含量甚至较之以石墨电极为碳源时的含量还要高。他们系统研究了煤的灰分、挥发分及固定碳含量等基础性质对富勒烯产率的影响。所用煤种包括无烟煤、烟煤以及褐煤。煤样经预处理后,用中温沥青作粘结剂成型制成直径为 10 mm ~ 12 mm 的煤基炭棒。用焦油作粘结剂经一步或两步法压型分别于 1100 °C 和 900 °C 炭化后分别制成炭棒,用此炭棒作阳极,用高纯石墨作阴极。由于两步法制成的炭棒比一步法的密度更高、孔隙较少、电阻较低,形成的等离子电弧更稳定,富勒烯的收率也更高。由两步法炭棒所制得的富勒烯中, C₇₀ 含量也更高。如图 3 ~ 图 5 所示,富勒烯的收率随煤中碳含量增加而增大,随灰含量增加而减少,煤的挥发分含量与富勒烯的收率无简单的关系,但粗富勒烯中 C₆₀ 含量

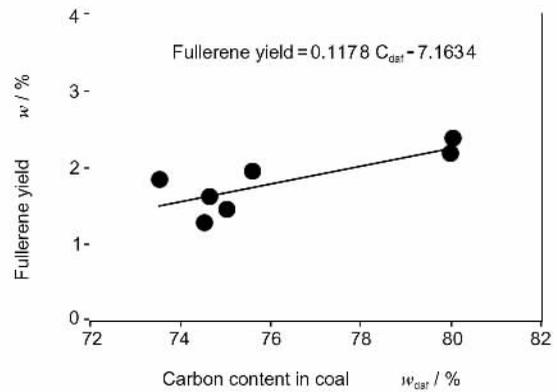


图 3 富勒烯收率与煤中碳含量的关系^[37]

Fig. 3 Relationship between fullerene yield and carbon content in coals^[37]

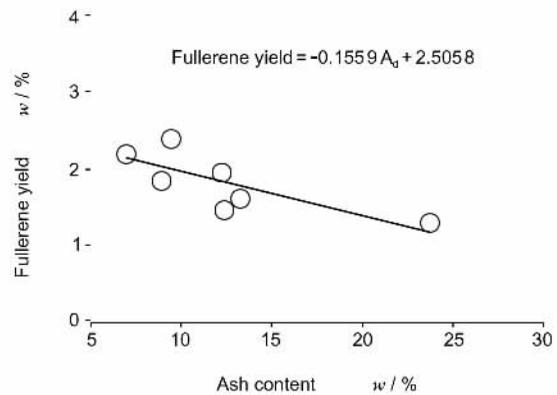


图 4 富勒烯收率与煤中灰含量的关系^[37]

Fig. 4 Relationship between fullerene yield and ash content in coals^[37]

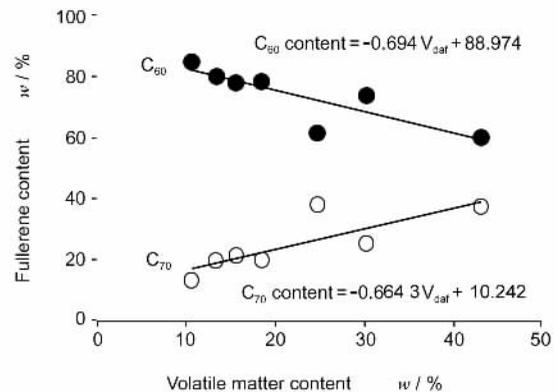


图 5 粗富勒烯中 C₆₀/C₇₀ 量与煤中挥发分含量的关系^[37]

Fig. 5 Relationship between C₆₀/C₇₀ content in crude fullerenes and volatile matter content in coals^[37]

随煤中挥发分含量增加而减少, C₇₀ 含量随煤的挥发分含量增加而增大,相互间有很好的线性关系。说明 C₆₀ 和 C₇₀ 的形成机理可能是通过某些共同的碳

簇前驱体而相互关联,当形成 C_{60} 途径被阻止时,从高挥发分含量的煤就会得到更多的 C_{70} [37]。

为考察灰分对富勒烯形成的影响,他们对原煤进行了脱灰处理 [39]。尽管由原煤制备富勒烯的产率较低,其质量分数在 0.40% ~ 2.36% 变化,但原煤经脱灰处理后所得富勒烯的产率都有不同程度的提高,脱灰煤的富勒烯产率的质量分数在 1.06% ~ 6.51% 变化。介休焦煤的富勒烯产率质量分数由原煤的 0.4% 提高到脱灰煤的 2.9%,脱灰煤的富勒烯产率较未脱灰煤提高了 6 倍,峰峰瘦煤的富勒烯产率质量分数则由脱灰前的 2.0% 提高到脱灰后的 6.51%,此值与相同实验条件下由光谱纯石墨电极得到的富勒烯产率(6.89%)相当接近 [36, 39]。富勒烯产品中还有丰度较高的高碳富勒烯,如 C_{82} 、 C_{100} 、 C_{104} 、 C_{106} 、 C_{109} 和 C_{115} 等 [41]。

由脱灰煤制备富勒烯的结果一方面表明,煤中矿物质的存在对富勒烯的形成有较大的影响;另一方面则意味着在适当的条件下由某些国产煤可以高收率地制备富勒烯。富勒烯产率也随原料煤中灰分含量的增加而趋于降低。灰分,即煤中矿物质,对富勒烯形成的影响被认为主要表现在吸能作用、惰性介质阻挡作用和化学活性抑制作用 [38]。

炭棒中的有机固定碳成分在电弧等离子体的作用下,一部分被高能电子击碎而直接变成只有 1 个 ~ 2 个碳原子的碎片单元 (C_1 和 C_2),另一部分则以稠环化合物和芳香杂环化合物 (Poly-aromatic hydrocarbons, PAH) 的形式被蒸发出来。富勒烯的形成一方面源于 C_1 和 C_2 碎片单元的连续相互碰撞,即通过 C_2 加成反应机理而实现;另一方面,反应体系中存在的 PAH 也会通过某种化学反应方式连接起来而最终演变为富勒烯分子。上述 2 种形成富勒烯分子的过程是反应体系中同时进行的平行反应。与此同时,存在于煤基炭棒中的矿物质成分——灰分也随有机固定碳的蒸发、分裂而一起被气化。矿物质的气化也要消耗一定的能量,因而影响到电弧等离子体反应体系的温度分布,从而造成温度场的波动;煤的灰分越高,温度场的波动就越大,温度场的这种波动对 C_{60}/C_{70} 等富勒烯的生成自由能有影响,其结果是最终导致富勒烯产率及其中 C_{60}/C_{70} 含量的变化,灰分的这种影响属吸能作用。煤中灰分在富勒烯形成过程中的惰性介质阻挡作用表现为:由于富勒烯在很短的时间内形成,故需要参与反应的前驱体 C_1/C_2 碎片或 PAH 能够不受阻挡地、源源不断地到达反应的活性中心部位,而反应体

系中存在的惰性灰分或矿物质成分将不可避免地阻碍这些反应前驱体的自由运动及相互间的碰撞,其作用可视为是一种惰性介质的阻挡行为。另外,在高温等离子体反应体系中,煤中的一部分矿物质将与形成富勒烯的前驱体 C_1/C_2 碎片或 PAH 直接碰撞并使其稳定下来,从而失去参与富勒烯形成反应的化学活性,这亦将导致富勒烯产率的降低,灰分对富勒烯形成的这种影响可被认为是一种化学活性抑制作用。

在富勒烯的形成过程中,PAH 化合物的芳香稠环碎片发挥了重要作用。与石墨相比,煤基炭的结构复杂,存在较多的弱键易被有效电子击碎,使得其中稠环化合物和芳香杂环化合物蒸发出来,为富勒烯的生成提供了丰度不同的中间体。所以在以煤为碳源电弧法合成富勒烯时,稠环化合物和芳香杂环化合物作为初始物质参与了富勒烯的形成。此外,由于煤的化学结构和物理化学性质不同也会造成不同原料煤得到的富勒烯产率存在的差异。煤作碳源与石墨作碳源形成富勒烯的机理有所不同,如图 6 所示。在以煤作碳源时,多环芳烃可能是形成富勒烯的主要前驱体,而 C_1 和 C_2 的贡献可能只是很少一部分 [40]。

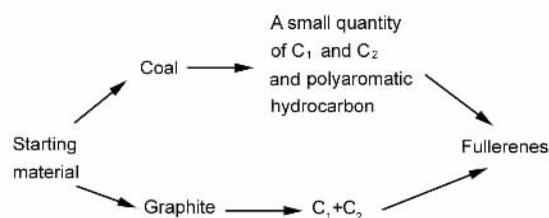


图 6 从煤和石墨形成富勒烯的可能途径 [40]

Fig. 6 Possible formation route of fullerenes from coal and graphite [40]

3.2 制备多壁纳米碳管

1993 年 Pang 和 Wilson 等在由煤生产富勒烯后,又报道了由煤或焦炭可制得纳米碳管并描述了其形成机理,但纳米碳管的收率及纯度是合成中的主要问题,目的产物收率低于总碳量质量分数的 10%,且产物中混有不同类型的纳米碳管和相当比例的多面体粒子 [28]。用不同程度脱灰或浸质量分数为 10% 铁的 Goonyella 焦以及 Goonyella 粉煤与各种比例萘加到中空石墨棒的孔内作电极,在 100 A、41 V、氩压为 0.033 3 MPa 直流电弧条件下可制得富勒烯及纳米碳管,产品收率如表 [42]。Wilson 等在实验中将煤预炭化产物或焦炭直接制成

简单的棒状物作电极,或加入煤焦油作粘结剂,不预炭化时加入少量 Fe^{3+} 或其他离子使棒导电,或用中心钻孔的石墨棒,将煤粉或金属如钴粉之类加入到其中。当不同材料用作阳极时,将获得在结构上不同的阴极沉积物。如同萃取富勒烯烟灰一样,阴极沉积物是非均质的,由树枝状结构的“羽毛状物(Feathers)”和连续的“基体(Matrix)”组成,两者均由 MWNT 组成,但前者夹杂有热解炭,后者中含有如同短纳米管的纳米粒子。随电弧条件及阳极性质

的不同;“羽毛状物”和“基体”之比也不同,煤中氢含量高时促进了热解炭的形成。煤作碳源时,在阴极上也更易形成相当量的其他结构。煤中硫或铁可改变所形成 MWNT 的层数。通过同位素分析,发现石墨作碳源时,阳极与烟灰之间的碳有更大的差异,烟灰更重(更多的 ^{13}C)而阴极沉积物更轻(更多的 ^{12}C);来自半焦或煤的烟灰与阳极之间的碳差异较小,进一步证明烟灰是直接由阳极分子本体衍生,而不是像石墨那样,完全由 C_1 和 C_2 单元形成^[43]。

表 1 等离子电弧所得产品的收率^[42]Table 1 Yields of products from plasma arcing^[42]

Material	C w/%	Ash w/%	Resistivity $\rho/\Omega \cdot \text{cm}$	Reaction time t/h	Fullerene yield w/%	Fullerene black yield w/%	Nanotube deposit yield w/%
Goonyella coke (as received)	91.0	7.6	0.53	4.0	5.2	48.2	46.6
Goonyella coke (clean)	94.8	3.8	0.38	4.0	8.2	45.3	46.5
Goonyella coke (super clean)	95.8	2.1	0.33	1.0	3.2	42.3	54.4
Goonyella coal (in graphite container)			0.0009	4.0	5.4	43.2	51.4
Goonyella coke (10% Fe impregnated)	77.9	17.65	0.22	4.0	3.2	42.4	54.4

邱介山等以煤为碳源用相似过程也制备出了纳米碳管。即,首先将原煤进行干燥、粉碎等预处理,然后将其制成强度、热稳定性和导电性能符合要求的煤基炭棒。由不同煤种均可获得富勒烯纳米结构,如纳米碳管和纳米粒子,并首次发现包裹在石墨笼中的含 Si 纳米粒子^[44]。当工作电压为 30 V ~ 40 V,工作电流在 40 A ~ 100 A,缓冲介质为高纯 He 气,以襄垣和新疆两种粘结性好的焦煤为原料(不加粘结剂,直接在 900 °C 一步成型炭化制成煤基炭棒),在 0.0335 MPa 的 He 气压力下电弧放电,沉积在阴极上的棒状物之产率的质量分数分别可达 60.4% 和 61.2%,而在相同的实验条件下,以高纯石墨为原料时阴极沉积棒的产率也只有 60.0%,在缓冲气体压力为 0.0665 MPa 和电弧电流为 40 A 的放电条件下,阴极棒状沉积物中纳米碳管的质量分数在 75% 以上,与高纯石墨为原料时所制得的纳米碳管的纯度相当。电弧等离子体放电时,高压、低电流有利于制备更纯净的纳米碳管,合适的电极间距则是维持放电弧光稳定的基本要求^[45]。其后,邱介山等又用十种灰分质量分数在 7% ~ 10% 的国产焦煤和灰分质量分数仅在 0.94% 的新西兰煤经 500 °C 和 900 °C 两步炭化后,添加质量分数各为 10%

的中温沥青和酚醛树脂作粘结剂制成煤基炭棒,用此炭棒作阳极,阴极棒状沉积物内芯是直径为 100 μm ~ 150 μm ,长 5 mm ~ 10 mm 束状物形成的棒状结构,该结构由相当纯净的 MWNT 聚积而成,外观如同毛线或棉花。MWNT 外径在 20 nm ~ 30 nm,内径为 2 nm ~ 8 nm,长度在 30 μm ~ 60 μm 之间。其中夹杂有少量石墨残片和大小形状各异的多面空心炭纳米颗粒,在某些 MWNT 外壁和空腔内还可看到 $\text{C}_{60}/\text{C}_{70}$ 等。图 7、图 8 分别为 CNT 产率与煤固定碳和挥发分之间的关系。显然, MWNT 产率随固定碳含量提高趋向增加,随挥发分含量增加而趋于下降^[47]。

对作为纳米碳管副产物的烟灰进行了分析,除发现了 C_{60} 、 C_{70} 等低碳富勒烯外,还检测到丰度较高的 C_{104} 和 C_{106} 等高碳富勒烯。而在相同的实验条件下,在由高纯石墨电极制备纳米碳管时所得到的副产物富勒烯烟灰中未能检测到 C_{104} 和 C_{106} 等高碳富勒烯^[37]。从另一个方面证明了煤基纳米碳管形成机制与以高纯石墨电极为原料时的机制存在差异。以煤为原料时,煤基纳米碳管经由源于煤化学结构的芳核碎片和 C_1 、 C_2 碎片两条路线键合而成。石墨作碳源时要更高能量才能完全断裂成 C_1 、 C_2 碎片,

煤基炭电极作碳源时煤的碳聚合单元如芳基中有许多弱键,因此易于碎片化并结合于纳米碳管中,也许在低电弧温度下纳米碳管的收率能更高^[47]。

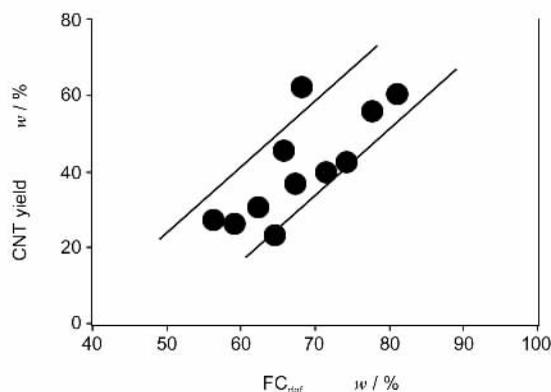


图 7 CNT 收率随煤中固定碳含量的变化^[47]

Fig. 7 Variation of the yield of CNT with the fixed carbon content in coal^[47]

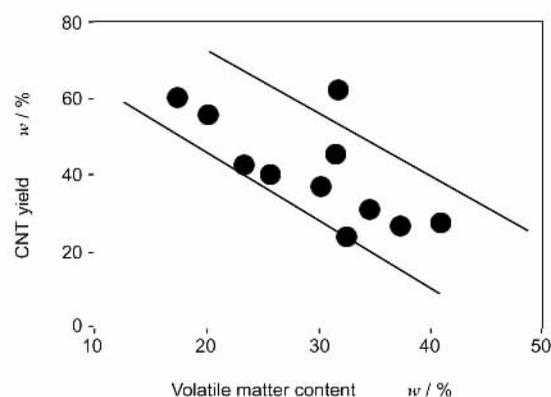


图 8 CNT 收率随煤中挥发分含量的变化^[47]

Fig. 8 Variation of the yield of CNT with the volatile matter content in coal^[47]

如前所述,煤中固定碳含量高,更有利于纳米碳管收率提高。X 射线荧光分析(XRF)表明太西煤中 Fe 和 Ni 含量最高,可能由于 Fe 和 Ni 催化作用,使太西煤的纳米碳管收率最高^[48]。实验发现缓冲气体压力也是影响纳米碳管收率的主要因素之一,以太西煤为例,最高收率在 0.055 MPa 时,压力过高或过低均对纳米碳管形成不利。纳米碳管的形成可能是缓冲气体分子与纳米碳管前驱体,如碳自由基及/或 C₁、C₂ 碎片之间的碰撞,低气压时从炭棒放出的碳分子将从热等离子区扩散,降低了形成纳米碳管的机会;压力过大时,热等离子区碳分子浓度过高,以致形成纳米粒子和稠密材料而不是纳米碳管^[48]。

田亚峻等采用煤/电弧喷射过程,将 5 μm ~ 25 μm

保德煤粉直接喷入等离子体射流中,而不是经电极作碳源由电弧放电蒸发碳源,在反应器壁沉积中发现有纳米碳管,但反应残留物中没有。若用 120 目的 Cu、Co 和 Fe 粉混入煤粉中作催化剂同时喷入等离子体射流中时,则在反应器壁和反应残留物中均有纳米碳管,尤其是以铜作催化剂时在反应残留物中纳米碳管收率甚至可达 5%。这一方法与一般电极电弧放电法不同,因由分离的等离子体发生器产生电弧,电弧的工作独立于反应体系,因此等离子体发生器的工作不受反应体系变化的干扰,系统运行稳定、时间长;反应体系的压力只要求常压,因此操作简便,过程易于操作;同时,电极消耗也很少而且免去了制造煤基电极的复杂过程;纳米催化剂的制备及纳米碳管的合成可一步完成,得到的产品在反应器壁上而不是在阴极区,因此有利于纳米碳管的连续批量生产^[49]。同时该过程 Cu 比 Co 和 Fe 的催化效果更好,可能是由于煤粉被直接喷射到等离子体射流中时,快速热解成芳烃碎片、碳自由基和轻质烃类如 CH₄、C₂H₂ 和 CO 等,所有这些都是纳米碳管的理想前驱体碳源。而 C₂H₂ 是气体中的主要产物,铜外壳电子为 3d¹⁰4s¹,故易取代 C₂H₂ 中 H,当 C₂H₂ 被吸附在铜粒子表面上时,两个氢原子被取代反应脱离,形成的 C₂ 聚合体容易转化形成纳米碳管。此外,等离子体射流的开始温度为 3 700 K, Cu、Co 和 Fe 的沸点分别为 2 840 K、3 200 K、和 3 134 K,它们都将在等离子体射流中气化,然后在温度降低时凝缩为纳米金属液滴,按照汽液固(VLS)生长机理,这些液滴是纳米碳管的活性生长点,Cu、Co 和 Fe 的熔点分别为 1 358 K、1 768 K 和 1 809 K, Cu 的纳米液滴寿命最长,故 Cu 比 Co 和 Fe 的催化效果更好^[50]。

3.3 制备单壁纳米碳管

1999 年 Eklund 等人用美国东肯塔基烟煤为原料,球磨后与质量比为 4.25 : 1 的 Ni/Y 混合,用糠醇或煤焦油作粘结剂热压成型,经 1 200 °C 炭化成焦棒后作阳极碳源,通过直流电弧放电在反应室内壁有烟灰状稠密物和网状物生成,经表征分析,网状物中单壁纳米碳管的质量分数为 45%,反应室内烟灰中单壁纳米碳管的平均质量分数则为 20%^[51]。

Wilson 等发现用中心钻孔的石墨棒,将煤粉或金属如钴粉之类加入到其中,当阳极中有质量分数为 3% 以上的钴时,从阴极延伸至反应器壁可形成由 SWNT 组成、厚 1 mm 的网,可能钴影响局部电场因而形成五元环。与此同时还发现有包在石墨层中

的钴粒子^[43]。

邱介山等用宁夏太西无烟煤为原料,经粉碎成型为空心煤棒后于 900 °C 炭化,然后将炭棒粉与金属催化剂(廉价铁粉、镍粉或 La-Ni 混合物)按 2 : 1 质量比混均并填充于空心炭棒中作阳极,高纯石墨为阴极,反应器内用铁丝网箱将电极套住以收集反应沉积物,降低无定形炭对沉积物的沾染^[52]。在缓冲气体压力为 0.065 MPa、电弧电流为 50 A ~ 70 A、电压为 40 V ~ 50 V 的放电条件下,铁丝网上会形成黑色膜状或网状物,经分析膜状物由相当纯净的绳状物组成,而绳状物系成束的单壁纳米碳管,与单壁纳米碳管伴生的还有少量碳包覆纳米金属的颗粒。单壁纳米碳管的管径与所用催化剂有关,铁粉为 1.24 nm ~ 2.19 nm,镍粉或 La-Ni 混合物则为 1.26 nm ~ 1.50 nm 之间^[53]。此外在阴极前部表面上发现有少量硬质沉积物,反应器内壁上有高碳富勒烯(C₈₄、C₁₀₄和 C₁₀₆等)^[52]。

3.4 制备其他纳米材料

邱介山等在前述系统研究用煤基炭作碳源,通过电弧放电法制备富勒烯和纳米碳管的基础上,发现不同工艺条件下也可制备其他一些特殊形态和性能的纳米或微米碳质材料^[22,54-57]。

3.4.1 竹节形碳管

用新疆无烟煤为原料,经粉碎成型为空心煤棒后于 900 °C 炭化,然后将炭棒粉与铁粉按 1 : 1 质量比混均并填充于空心炭棒中作阳极,在与前述制单壁纳米碳管同样的反应条件下(缓冲气体压力为 0.065 MPa,电弧电流为 50 A ~ 70 A,电压为 40 V ~ 50 V),电弧放电后,在阴极上或在其顶部边缘沉积有纤维状物质,经分析表征,它们由外径 40 nm ~ 60 nm 碳管组成,有许多均匀的中空间隔,形似竹节,中间无任何催化剂粒子,长度在微米级,其纯度很高,只有少量碳包金属粒子的杂质。竹节形碳管的长度为 5 μm,由弯曲的锥形石墨层,每隔 100 nm ~ 200 nm 隔开^[54]。

3.4.2 新型碳微球

将无烟煤粉碎至 150 μm 后与质量分数为 20 % 和 5 % 煤焦油和小于 150 μm 的 Ni 粒子混合后加压制成,再经两段炭化制成电阻为 2 Ω ~ 3 Ω 的焦棒。用此焦棒作阳极,在缓冲气体压力为 0.0666 MPa ~ 0.0933 MPa(500 Torr ~ 700 Torr),电压 40 V ~ 50 V,电弧电流为 50 A ~ 70 A,阳极与石墨阴极间距为 3 mm ~ 5 mm 的条件下,经电弧放电后,发现从反应器底部收集的烟灰中含有大量球状物(质量分数约

为 80 %) ,但在器壁和顶盖内沉积的烟灰中没有 ;用不含 Ni 的煤制焦棒作阳极时,从底部收集的烟灰中也未发现有球状物,表明 Ni 对球状物的生成起重要作用。球状物以单个、网状或盘状存在,单个球表面光滑,其直径大致相同,平均在 10 μm ~ 20 μm,网状或盘状物是由单个球连接而成。球的含碳量的质量分数超过 99.5 % ,其余元素为 Ni、Al、Si,但它们的质量分数不超过 0.25 % 。碳球的石墨化程度很高,XRD 分析表明在 $2\theta = 25.46^\circ$ 和 $2\theta = 25.98^\circ$ 处有两个峰值,其层间距各为 $d = 0.3365 \text{ nm}$ 和 $d = 0.3258 \text{ nm}$ 。两个峰值的存在可能是这种新型结构的碳微球同时存在有 sp^3 和 sp^2 碳键, sp^3 碳键可改变碳层面的间距并导致含非六元环的弯曲结构形成。通常炭微球或中间相炭微球(MCMB)都是通过液相炭化形成,而这一工作表明,碳微球也可大量地通过气相由一种固态碳转化而成^[55]。

3.4.3 铁修饰的纳米碳棒

将电弧放电法制备富勒烯或纳米碳管时副产的富勒烯烟灰,与煤焦油及约 120 μm 的铁粉充分混合,煤焦油及铁粉对烟灰的质量比分别为 30 % 和 5 % ,压型成棒状后炭化成炭电极。放电反应后在反应器壁有大量网状或膜状物生成,SEM 观察时,如线束或纺纱的棉条,和单壁纳米碳管束很相似,是由许多长度为几百纳米到几十微米、直径在几十到数百纳米的棒状碳组成,有些碳棒中间粗两头细。TEM 证实,所有棒状碳表面上都有单分散、均匀嵌入的球状纳米铁粒子(平均直径为 30 nm ~ 50 nm),有些铁粒子部分嵌入在碳棒中,表明铁粒与碳棒间作用很强,若作为碳载金属催化剂在液相催化反应中使用,这将有利于催化剂的脱除。碳棒中的铁粒子是普通金属相。当以体积比 1 : 10 将苯加到去离子水中,再加入 50 mg 所制带铁纳米碳棒,全部置于 250 mL 高压釜中,在氢初压为 5.0 MPa、140 °C 时不断搅拌 60 min,苯几乎 100 % 被转化成环己烷,同样条件下若用纳米碳管或富勒烯烟灰作催化剂,未发现苯被加氢,说明仅带铁纳米碳棒有很好的加氢活性,这一实验表明用简单方法制得的带铁纳米碳棒可能是一种潜在活性加氢催化剂^[56]。

3.4.4 碳包镍纳米晶体

无烟煤粉碎筛分至小于 0.15 mm,充分干燥后与质量分数为 2.5 %、直径约 0.15 mm 的 Ni 粒子和质量分数为 20 % 的煤焦油混合,然后压型,于 900 °C 炭化,制成有光滑表面、直径约 10 mm 的焦棒。用其作阳极,阴极为直径约 16 mm 的高纯石墨电极。

电极埋入去离子水中,在直流电流 35 A ~ 40 A、电压 45 V ~ 50 V、电极间距为 2 mm ~ 3 mm 条件下进行电弧放电 20 min ~ 40 min,放电后在水表面飘浮有膜状物。该膜状物为碳包镍粒子,直径从几纳米至 30 nm,形状为球形,它们与传统的、在惰性气体中电弧放电得到的多面体形态的碳包金属粒子^[44]不同,表明水介质可能提供了一种类似外空间的失重环境,水的浮力使之形成球状金属纳米晶体。碳包镍粒子中的镍主要是单晶 fcc-Ni,尽管其尺度比原料所用的微米级镍粒子小得多但仍保持其磁性。将碳包镍粒子分散在溶剂如己烷、甲苯、苯等中时,在容器外施加磁力时可使碳包镍粒子按一定方向移动,表明包在碳中纳米镍粒子的大多数芯部结晶仍为一般金属相。这使之可用于磁性稳定床(Magnetically stabilized beds)作催化剂担体,在施加磁力时外层碳可作为各种催化剂的担体,而磁芯可使整个粒子自由运动并均匀分散在液相催化床层中,反应结束后担在粒子上的贵重催化剂也易于回收。显然,电弧放电方法是制造碳包镍粒子的经济和方便的一种方法^[57]。

3.4.5 碳包覆磁性铁纳米粒子

将无烟煤粉碎筛分至小于 150 μm ,充分干燥后与质量分数为 20% 的煤焦油混合,然后压型成中空煤棒后,于 1173 K 炭化,制成外径 10 mm、内径 5 mm、长 100 mm ~ 120 mm 的中空焦棒。部分焦棒被压碎成炭粉并与铁粉按质量比 50 : 50 混合,炭粉与铁粉的粒度均小于 150 μm ,然后将混合物填充于中空焦棒中,并将其用作电弧放电的阳极。在缓冲氩气压力为 0.065 MPa,电压 30 V ~ 50 V,直流电流为 50 A ~ 70 A,阳极与石墨阴极间距为 1 mm ~ 2 mm 的条件下,经电弧放电后,发现阴极周围的烟灰状沉积物中含有相当量的碳包铁粒子,相似的纳米粒子也偶尔在反应器内壁的烟灰状沉积物中发现,但多数情况下它们被埋入无定形炭球中,这在石墨-金属复合物电极的电弧放电时较为普遍^[5]。然而,用煤基炭复合棒作阳极时,发现围绕阴极的沉积物中有直径均匀、接近完美球状的碳包铁纳米粒子,很少有多面体形态。铁纳米粒子是由层厚 20 nm ~ 30 nm 的碳包裹,所有的纳米粒子均为单个分散,这种形态及其分离的状态可能有利于其应用。碳包铁纳米粒子的直径为 25 nm ~ 60 nm,几乎体积分数为 80% 的粒子直径在 40 nm ~ 45 nm;而从石墨-金属复合物作电极时,所得碳包覆铁纳米粒子的直径在 20 nm ~ 200 nm 的宽范围内分布,且趋向于嵌埋在其他碳杂

质中。本法制得碳包铁纳米粒子的碳壳为石墨层,碳壳芯中的纳米粒子为普通金属相,几乎没有铁的碳化物相。将碳包铁纳米粒子放入水或溶剂如丙酮和己烷中,在容器外施加磁力时可使碳包铁粒子按一定方向移动,因此如前述碳包镍粒子一样,可用于磁性稳定床中作催化剂担体。图 9 说明了由煤基炭形成碳包铁纳米粒子的模型。过程分三个阶段,首先形成各种碳分子:小的石墨微晶(SGCs)、多环芳烃(PAHs)、 C_1 和 C_2 分子等,以及可能在液相或接近液相的铁粒子;其次由于金属铁的催化作用和电弧区的高温,石墨层开始在粒子外围出现,新形成的石墨壳围绕芯部晶体堆叠,在电弧等离子体的电子和离子不断轰击下表面形成的石墨层重新结合,同时大量巨大碳碎片,如SGCs和PAHs将继续参与碳壳的形成,最终形成完美球状碳包铁纳米粒子^[22]。

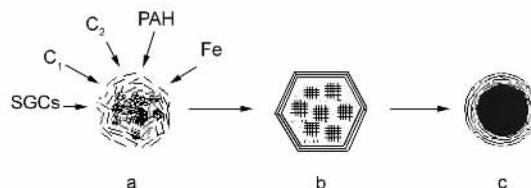


图 9 碳包覆铁纳米粒子的生长过程^[22]

Fig. 9 Schematic illustration of the growth process of carbon-coated iron nanoparticles^[22]

4 结束语

由煤或焦炭作碳源,采用电弧放电法,只要改变工艺参数及电极性质,在合适条件下就可合成形态各异、结构不同的各种纳米碳质材料。由于煤是含有不同数量的无机灰分及其他非碳元素,并具有大分子结构的物质,煤分子结构中的弱键使之易热解形成多环芳烃并作为结构单元直接参与纳米碳质材料的合成,使之相对于必须完全蒸发为 C_1 、 C_2 单元后再合成的石墨碳源来说,更易于转化为纳米碳质材料。只要选择合适的煤种(如高固定碳含量的低灰煤)并进行必要的脱灰处理,就可使目的产品的收率提高。当然,和目前纳米材料发展现状一样,用煤作碳源合成纳米碳质材料还有大量工作值得进一步深入研究,但其应用前景是极其诱人的。

我国是煤炭资源大国,各种牌号的煤炭储量近 1 万亿吨(已确认储量为 2864.60 亿吨,远景储量为 6679.00 亿吨^[46]),原煤价格也远比石油、天然气及其他有更高附加价值的碳源便宜。今后随着各种纳

米碳质材料应用研究的发展以及大规模工业化生产技术的开发,用煤作碳源来制备各种纳米碳质材料必将是很好的选择。

参考文献

- [1] Kroto H W , Heath J R , O'Brien S C , *et al.* C₆₀ Buckminster fullerene[J]. Nature , 1985 , **318** : 162-163.
- [2] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. Nature , 1991 , **354** : 56-58.
- [3] Iijima S , Ichihashi T. Single-shell-carbon nanotubes of 1-nm diameter[J]. Nature , 1993 , **363** : 603-605.
- [4] Chai Y , Guo T , Jin C M , *et al.* Fullerenes with metals inside [J]. J Phys Chem , 1991 , **95** : 7564-7568.
- [5] Saito Y. Nanoparticles and filled nanocapsules[J]. Carbon , 1995 , **33** : 979-988.
- [6] 张滨,刘畅,成会明,等. 纳米碳管内包覆外来物质的研究进展[J]. 新型炭材料, 2003 , **18**(3) : 174-180.
(ZHANG Bin , LIU Chang , CHENG Hui-ming , *et al.* Progress in carbon nanotubes filled with foreign substances[J]. New Carbon Materials , 2003 , **18**(3) : 174-180.)
- [7] 成会明 编著. 纳米碳管-制备、结构、物性及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
(CHENG Hui-ming (Eds). Carbon Nanotubes-Synthesis , Microstructure , Properties and Applications[M]. Beijing : Chemical Industry Press , 2002.)
- [8] Dresselhaus M S , Dresselhaus G , Eklund P C. Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes[M]. San Diego : Academic Press , 1996.
- [9] 孟洁,宋礼,孔桦,等. 单壁碳纳米管无纺膜的抗凝血性能研究及其对血液循环系统中植入性假体的意义[J]. 新型炭材料, 2004 , **19**(3) : 166-171.
(MENG Jie , SONG Li , KONG Hua , *et al.* Blood coagulation resistance of nonwoven single-walled carbon nanotubes and its implications for implantable prostheses[J]. New Carbon Materials , **19**(3) : 166-171.)
- [10] 佟钰,任文才,赵志刚,等. 真空度对纳米碳管场发射性能的影响[J]. 新型炭材料, 2003 , **18**(2) : 101-105.
(TONG Yu , REN Wen-cai , ZHAO Zhi-gang , *et al.* Influence of working pressure on the field emission properties of carbon nanotubes[J]. New Carbon Materials , 2003 , **18**(2) : 101-105.)
- [11] 李莉香,李峰,英哲,等. 纳米碳管/聚合物功能复合材料[J]. 新型炭材料, 2003 , **18**(1) : 69-74.
(LI Li-xiang , LI Feng , YING zhe , *et al.* Carbon nanotubes/polymer functional composite[J]. New Carbon Materials , 2003 , **18**(1) : 69-74.)
- [12] 杨子芹,谢自立,贺益胜. 新型纳米结构炭材料的储氢研究[J]. 新型炭材料, 2003 , **18**(1) : 75-79.
(YANG Zi-qing , XIE Zi-li , HE Yi-sheng. Hydrogen storage in new nanostructured carbon materials[J]. New Carbon Materials , 2003 , **18**(1) : 75-79.)
- [13] 戴贵平,刘敏,王茂章,等. 纳米碳管电化学储氢的研究进展[J]. 新型炭材料, 2002 , **17**(3) : 70-74.
(DAI Gui-ping , LIU Min , WANG Mao-zhang , *et al.* Research progress of electrochemical hydrogen storage in carbon nanotubes[J]. New Carbon Materials , 2002 , **17**(3) : 70-74.)
- [14] 王敏炜,李凤仪,彭年才. 碳纳米管——新型的催化剂载体[J]. 新型炭材料, 2002 , **17**(3) : 75-79.
(WANG Min-wei , LI Feng-yi , PENG Nian-cai. Carbon nanotubes : a new catalyst support[J]. New Carbon Materials , 2002 , **17**(3) : 75-79.)
- [15] 王茂章. 碳的多样性及碳质材料的开发[J]. 新型炭材料, 1995(4) : 1-12.
(WANG Mao-zhang. Diversition structures of carbon and development of carbonaceous materials[J]. New Carbon Materials , 1995(4) : 1-12.)
- [16] 李颖,李轩科,刘朗. 不同原料气催化热解法制备碳纳米管的研究[J]. 新型炭材料, 2004 , **19**(4) : 298-303.
(LI Ying , LI Xuan-ke , LIU Lang. The production of CNTs by catalytic decomposition of different source gases[J]. New Carbon Materials , 2004 , **19**(4) : 298-303.)
- [17] 王茂章,李峰,杨全红,等. 由不同碳源合成及制备纳米碳管的进展[J]. 新型炭材料, 2003 , **18**(4) : 251-264.
(WANG Mao-zhang , LI Feng , YANG Quan-hong , *et al.* Advances in synthesizing and preparing carbon nanotubes from different carbon sources[J]. New Carbon Materials , 2003 , **18**(4) : 251-264.)
- [18] Kratchmer W , Lamb Lowell D , Fostiropoulos K , *et al.* Solid C₆₀ : a new form of carbon[J]. Nature , 1990 , **347** : 354-358.
- [19] Ebbesen T W , Ajayan P M. Large-scale synthesis of carbon nanotubes[J]. Nature , 1992 , **358** : 220-222.
- [20] Haenel M W , Collin G , Zander M. Coal chemistry-present status research trends and perspective[J]. Erdol Erdgas Kohle , 1989 , **105** : 71-82.
- [21] Marsh M , Menenda R. Carbon from pyrolysis of pitches , coals and their blends[J]. Fuel Process Technol , 1988 , **20** : 269-296.
- [22] Qiu J S , Li Y F , Wang Y P , *et al.* Preparation of carbon-coated magnetic iron nanoparticles from composite rods made from coal and iron powders[J]. Fuel Process Technol , 2004 , **86**(3) : 267-274.
- [23] Yu J L , Lucas J , Strezov V , *et al.* Coal and carbon nanotube production[J]. Fuel , 2003 , **82** : 2025-2032.
- [24] Greenwood P F , Strachan M G , Wilson M A , *et al.* Laser ablation fourier transform mass spectrometric investigation of coal and model materials[J]. Fuel , 1990 , **69** : 257-260.
- [25] Pang L S K , Vassallo A M , Wilson M A. Fullerenes from coal [J]. Nature , 1991 , (352) : 480-482.
- [26] Pang L S K , Vassallo A M , Wilson M A. Fullerenes from coal : A self-consistent preparation and purification process[J]. Energy Fuels , 1992 , **6** : 176-179.
- [27] Pang L S K. Fullerenes from brown (lignite) coal[J]. Fuel

- Process Technol, 1993, **34**:147-155.
- [28] Pang L S K, Wilson M A. Nanotubes from coal[J]. Energy Fuels, 1993, **7**:436-437.
- [29] Pang L S K, Prochazka L, Quezada R A. *et al.* Competitive reactions during plasma arcing of carbonaceous materials[J]. Energy Fuels, 1995, **9**:38-44.
- [30] Geldard L G, Keegan J T, Young B R, *et al.* Pathways of polycyclic hydrocarbon formation during plasma arcing of carbonaceous materials[J]. Fuel, 1998, **77**:15-18.
- [31] Weston A, Murthy M, Lalvani S. Synthesis of fullerenes from coal[J]. Fuel Process Technol, 1995, **45**:203-212.
- [32] 周颖, 邱介山, 杨兆国, 等. 富勒烯 C_{60} 的制备研究最佳制备条件的确定[J]. 新型炭材料, 1999, **14**(4):17-21.
(ZHOU Ying, QIU Jie-shan, YANG Zhao-guo, *et al.* Study on the preparation of fullerenes C_{60} . 1. The optimal preparation condition[J]. New Carbon Materials, 1999, **14**(4):17-21.)
- [33] 邱介山, 罗长齐, 周颖, 等. 由冶金焦制备富勒烯的研究[J]. 燃料化学学报, 1997, **25**(2):109-113.
(QIU Jie-shan, LUO Chang-qi, ZHOU ying, *et al.* Preparation and characterization of fullerenes from metallurgical cokes[J]. J Fuel and Chemistry and Technology, 1997, **25**:109-113.)
- [34] 邱介山, 周颖, 张红兵, 等. 煤基富勒烯 (C_{60}) 的制备与提纯[J]. 化工学报, 1997, **48**(2):252-256.
(QIU Jie-shan, ZHOU ying, ZHANG Hong-bin, *et al.* Preparation and purification of fullerenes from metallurgical coke[J]. J Chem Ind Eng, 1997, **48**(2):252-256.)
- [35] 邱介山, 周红艺, 周颖, 等. 柱色谱分离提纯富勒烯 C_{60}/C_{70} 的初步研究[J]. 大连理工大学学报, 1998, **38**(1):38-42.
(QIU Jie-shan, ZHOU Hong-yi, ZHOU ying, *et al.* Separation of C_{60}/C_{70} fullerene on activated carbons[J]. J Dalian Univ Technol, 1998, **38**(1):38-42.)
- [36] Qiu J S, Zhou Y, Yang Z G, *et al.* Preparation of fullerenes from several Chinese coals[J]. Molec Mater, 2000, **13**:377.
- [37] Qiu J S, Zhou Y, Yang Z G, *et al.* Preparation of fullerenes using carbon rods manufactured from Chinese hard coals[J]. Fuel, 2000, **79**:1303-1308.
- [38] 邱介山, 周颖, 王琳娜, 等. 煤基富勒烯的制备研究[J]. 大连理工大学学报(创刊 50 周年特刊), 2000, **40**:S41-S45.
(QIU Jie-shan, ZHOU Ying, WANG Lin-na, *et al.* Preparation of fullerenes from coal[J]. J Dalian Univ Technol (Special issue for the 50th Anniversary of Starting Publication), 2000, **40**:S41-S45.)
- [39] 邱介山, 王琳娜, 张红兵. 由脱灰煤制备富勒烯[J]. 化工学报, 2002, **53**(11):1117-1121.
(QIU Jie-shan, WANG Lin-na, ZHANG Hong-bin. Preparation of fullerenes from three high rank coals: effect of mineral matters[J]. J Chem Ind Eng, 2002, **53**:1117-1121.)
- [40] 李永峰, 邱介山, 周颖, 等. 煤基富勒烯烟灰萃取物的质谱分析[J]. 分析化学, 2002, **30**:769-773.
(LI Yong-feng, QIU Jie-shan, ZHOU Ying, *et al.* Laser desorption time-of-flight mass spectrometry and gas chromatography-mass spectrometry analysis of extracts from coal-derived fullerene containing soots[J]. Chinese J Analy Chem, 2002, **30**:769-773.)
- [41] Qiu J S, Osawa E, Han H M, *et al.* Higher fullerenes from coal and their favourable isomeric structures[A]. Proceedings of Carbon01[C]. Lexington, Kentucky, USA. 2001.
- [42] Wilson M A, Marshall C P. Carbon nanotubes from coal[A]. 18th Annual International Pittsburgh Coal Conference[C]. Newcastle, Australia: Pittsburgh Conference. 2001. 1-10.
- [43] Wilson M A, Patney H K, Kalman J. New developments in the formation of nanotubes from coal[J]. Fuel, 2002, **81**:5-14.
- [44] Qiu J S, Zhou Y, Wang L N, *et al.* Formation of carbon nanotubes and encapsulated nanoparticles from coals with moderate ash contents[J]. Carbon, 1998, **36**:465-467.
- [45] 邱介山, 韩红梅, 周颖, 等. 由二种烟煤制备碳纳米管的探索性研究[J]. 新型炭材料, 2001, **16**(4):1-6.
(QIU Jie-shan, HAN Hong-mei, ZHOU Ying, *et al.* Carbon nanotubes from two bituminous coals[J]. New Carbon Materials, 2001, **16**(4):1-6.)
- [46] Xie Y S, Ye S F, Kitagawa K, *et al.* The developing strategy and research for chinese energy resources[J]. J Japan Institute of Energy, 2004, **83**(3):207.
- [47] Qiu J S, Zhang F, Zhou Y, *et al.* Carbon nanomaterials from eleven caking coals[J]. Fuel, 2002, **81**:1509-1514.
- [48] Qiu J S, Li Y F, Wang Y P, *et al.* Production of carbon nanotubes from coal[J]. Fuel Process Technol, 2004, **85**:1663-1670.
- [49] 田亚峻, 谢克昌, 樊友三. 用煤合成碳纳米管的新方法[J]. 高等化学学报, 2001, **22**:1456-1458.
(TIAN Ya-jun, XIE Ke-chang, FAN You-san. The new method of carbon nanotubes synthesized from coal[J]. Chem J Chin Univ, 2001, **22**:1456-1458.)
- [50] Tian Y J, Zhang Y L, Yü Q, *et al.* Effect of catalysis on coal to nanotube in thermal plasma[J]. Catalysis Today, 2004, **89**:233-240.
- [51] Williams K A, Tachibana M, Allen J L, *et al.* Single-wall carbon nanotube from coal[J]. Chem Phys Lett, 1999, **310**:31-37.
- [52] Qiu J S, Li Y F, Wang Y P, *et al.* High purity single wall carbon nanotubes synthesized from coal[J]. Carbon, 2003, **41**:2170-2173.
- [53] 邱介山, 李永峰, 王同华, 等. 煤基单壁碳纳米管的制备研究[J]. 化工学报, 2004, **55**(8):1348-1352.
(QIU Jie-shan, LI Yun-feng, WANG Tong-hua, *et al.* Synthesis of single-wall carbon nanotubes from coal by arc discharge with iron as catalyst[J]. J Chem Ind Eng, 2004, **55**:1348-1352.)
- [54] Li Y F, Qiu J S, Zhao Z B, *et al.* Bamboo-shaped carbon tubes from coal[J]. Chem Phys Lett, 2002, (366):544-550.
- [55] Qiu J S, Li Y F, Wang Y P, *et al.* A novel form of carbon micro-ball from coal[J]. Carbon, 2003, **41**:767-772.
- [56] Li Y F, Qiu J S, Wang Y P, *et al.* Novel iron-decorated car-

bon nanorods from fullerene soot[J]. Chem Comm , 2004 , 656-657.

sulated nickel nano-crystals by arc-discharge of coal-based in water[J]. Fuel , 2004 , 83 : 615-617.

[57] Qiu J S , Li Y F , Wang Y P , *et al.* Synthesis of carbon-encap-

New advances in the preparation of carbon nanomaterials from coal or coke

WANG Mao-zhang , LI Feng

(Shenyang National Laboratory for Materials Science , Institute of Metal Research , Chinese Academy of Sciences , Shenyang 110016 , China)

Abstract : The preparation of carbon nanomaterials such as fullerenes , carbon nanotubes , bamboo-shaped carbon nanotubes , novel iron decorated carbon nanorods and carbon-coated metal particles using coal as the carbon source has been reviewed. Plasma arcing is currently the most widely used process in the synthesis of carbon nanomaterials from coal. Because coal is a molecular solid and graphite is a lattice solid , there are distinct differences in the reaction mechanisms between the two carbon sources. During plasma arc heating , the coals decompose and generate a variety of species with simple aromatic structures. Some basic species may act as the building blocks of carbon nanomaterials. Coal properties in this case are important and the mineral matter in raw coals may also play an important part in the formation process of carbon nanomaterials. Coal is cheap and the most abundant carbon source material. Coal as a carbon source will be a favorable option if a large-scale commercial process for carbon nanomaterials production can be developed.

Keywords : Coal ; Arc discharge ; Carbon nanomaterials ; Preparation

Author introduction : WANG Mao-zhang (1938-) , male , Professor , engaged in research and development of new carbon materials.
E-mail : mzwang@imr. ac. cn



《碳术语辞典》中文版出版发行

日本炭材料学会为纪念该学会成立 50 周年 , 于 2000 年末出版了“碳术语辞典”。该辞典由 91 位著名的日本碳质材料专家共同协作编制而成 , 将有关的碳术语进行了整理、定义和解释 , 是国际上炭材料专业领域首次出版发行的一本辞典。该辞典收录了有关碳质材料的基本术语、工业术语和惯用词等 , 加上历史用术语共约 2 200 条 , 每一术语首先叙述各术语一般的定义并予以解说 , 然后记述其与碳的关系 , 并注出其特性数据 , 其中的 210 个条目还使用了图、表、照片 , 同时 , 辞典还附录了与之相对应的英文和日文术语 , 按英文和日文字母顺序分别列出了索引 ; 书中尽可能收录了常用的英文缩写词汇 , 在书末附录中以一览表的形式汇总 ; 另外 , 用作学术术语或惯用语的缩写词术语 , 也以缩写词方式记在术语名之后。因此该书不仅是一本辞典 , 也具有实用阅读的特征。

考虑到这一辞典所具有的特点及国内的实际需要 , 中国科学院金属研究所、沈阳材料科学国家(联合)实验室先进炭材料研究部在 2002 年取得该辞典编辑委员会的支持以及アグネ承风社的允诺后 , 由成会明研究员等共同翻译了该辞典 , 经过一年多的努力 , 终于在 2003 年 6 月完成了出版前的各项工作。

《碳术语辞典》中文版由化学工业出版社于 2005 年 3 月出版发行。本辞典适合所有从事与碳相关的研究、教学、制造、应用等领域的广大科技工作者、工程技术人员以及高等院校师生查阅和参考 , 对于学习研究有关碳质材料的读者诚为了一本得心应手的工具书。

(李峰 , 王茂章 供稿)